

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-216268

(43)Date of publication of application : 08.09.1988

(51)Int.Cl.

H01M 4/28

(21)Application number : 62-048248

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 03.03.1987

(72)Inventor : NAKAHORI SHINSUKE
HONDA HIRONORI

(54) MANUFACTURE OF NICKEL HYDROXIDE ELECTRODE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the corrosion of a substrate by generating cobalt hydroxide on the surface of the porous nickel sintered substrate and heating it under the existence of alkali and oxygen.

CONSTITUTION: When the cobalt hydroxide formed on a porous nickel sintered substrate is heated under the existence of oxygen containing alkali, the cobalt oxyhydroxide having the effect to suppress the corrosion of the substrate is generated. When the heating temperature exceeds 80° C, cobalto-cobaltic oxide is generated in addition to cobalt oxyhydroxide. The crystallinity of cobalto-cobaltic oxide obtained by the heating at 150° C or higher under the existence of alkali and oxygen is reduced, the corrosion resistance of the substrate is improved and the conductivity between the substrate and an active material is improved, and the utilization factor and charging efficiency are improved. When the heating temperature exceeds 250° C, the conductivity is lowered, thus the upper limit must be 250° C. Accordingly, the corrosion of the substrate can be prevented.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)9月8日

H 01 M 4/28

7239-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑥ 発明の名称 アルカリ蓄電池用水酸化ニッケル電極の製造方法

⑦ 特 願 昭62-48248

⑧ 出 願 昭62(1987)3月3日

⑨ 発 明 者 中 堀 真 介 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
 ⑩ 発 明 者 本 田 浩 則 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
 ⑪ 出 願 人 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地
 ⑫ 代 理 人 弁理士 西野 卓嗣 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

アルカリ蓄電池用水酸化ニッケル電極の製造方法

2. 特許請求の範囲

① 多孔性ニッケル焼結基板の表面に水酸化コバルトを生成させ、次いで前記基板をアルカリと酸素の存在下で加熱処理した後、該基板に酸性ニッケル塩の含浸を伴う活物質充填操作を行なうことを特徴とするアルカリ蓄電池用水酸化ニッケル電極の製造方法。

② 前記加熱処理の温度が、50℃以上であることを特徴とする特許請求の範囲第①項記載のアルカリ蓄電池用水酸化ニッケル電極の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

本発明は多孔性ニッケル焼結基板に硝酸ニッケルなどの酸性ニッケル塩を含浸し、次いでアルカリ処理などを行なうことにより、前記基板中に活物質を充填するアルカリ蓄電池用焼結式水酸化

ニッケル電極の製造方法に関する。

(ロ) 従来の技術

アルカリ蓄電池用水酸化ニッケル電極の製造方法としては活物質保持体としての多孔性ニッケル焼結基板を硝酸ニッケルなどの酸性ニッケル塩含浸液に浸漬し該基板の孔中にニッケル塩を含浸した後、該ニッケル塩をアルカリ中で水酸化ニッケルに変化させることで活物質化させるという活物質充填操作を行なって水酸化ニッケル電極を製造する方法がある。この活物質充填操作によるニッケル焼結基板への活物質の充填量は1回の操作では十分な充填量が得られないため数回繰り返して行なうことで所要の活物質量を充填しなければならない。そこで、活物質充填の効率を上げ製造工程を簡略化するために、含浸液に高温高濃度硝酸ニッケル水溶液などの溶解塩含浸液を用い、少ない含浸回数で所要の活物質量を得ることが行なわれているが、この場合当然のこととして含浸液の腐食性は強くなり基板が侵食されて基板を構成するニッケルが溶解するため極板が脆弱化し、サイ

性を低下させるので加熱温度の上限は250℃とする必要がある。

(へ) 実施例

還元性雰囲気中で焼結して得られた多孔度約80%のニッケル焼結基板を、比重1.2の硝酸コバルト水溶液中に浸漬後、80℃、25%の苛性ソーダ中に浸漬して基板表面に水酸化コバルト層を生成させ、更に基板中のアルカリを除去せず、90℃、湿度80%の空气中で加熱して、水酸化コバルトとオキシ水酸化コバルトに変化させ、ニッケル焼結基板表面をオキシ水酸化コバルト層で覆った後、十分に水洗を行ないアルカリを除去する。次いで、このオキシ水酸化コバルト層で覆った基板を、80℃、比重1.75の硝酸ニッケル水溶液に浸漬し、こうして基板中に含浸した硝酸ニッケルを25%の苛性ソーダ溶液中で活物質化する一連の活物質充填操作を5回繰り返して、本発明による水酸化ニッケル電極(A)を製作した。

また、比較として、上記還元性雰囲気中で焼結して得た基板を全く処理なしで用い、上記活物質

充填操作を行なって得た電極(B)、及び上記実施例で得た水酸化コバルトを表面に生成させた基板を酸化処理なしで用い上記活物質充填操作を行なって得た電極(C)を、夫々製作した。

第3図は本発明法による電極(A)、比較電極(B)及び(C)を作製する際に行なう活物質充填操作に於ける、硝酸ニッケル水溶液初回浸漬時の基板電位と、浸漬時間との関係を示す図である。比較電極(B)の基板が初回浸漬時にニッケル溶解電位になってしまうのに対し、本発明による電極(A)の基板は腐食性の大きい含浸液中で常に不動態電位を示し、ニッケル焼結基板の溶解電位に到達しない耐食性の優れたものである。

また、第4図は初回浸漬時に良好な特性を示した本発明法による電極(A)と、比較電極(C)の2～5回目の各浸漬時に於ける基板電位を示した図(浸漬回数は2回目を②のように○内の数字で示した)であり、比較電極(C)が3回目浸漬時以降はニッケル溶解電位となるのに対し、本発明による電極(A)の基板は2回目～5回目の硝酸ニッケル

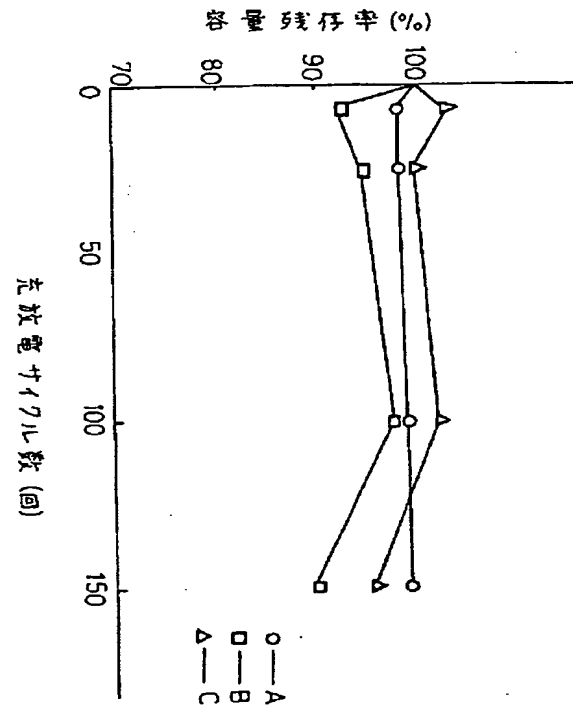
ル水溶液への浸漬の際にも不動態電位を示し、耐食性が非常に優れたものであることがわかる。またこのようにオキシ水酸化コバルトを表面に生成した基板が耐腐食性に優れるのは、水酸化コバルトに比してオキシ水酸化コバルト($\text{CoO}(\text{OH})$)は酸化数が+3と大きく、より腐食され難くなっているからと考えられる。

更に、上記水酸化ニッケル電極(A)及至(C)を夫々同一条件で製作したカドミウム電極と組み合わせて、公称容量が1.2ABのニッケル-カドミウム電池を製作し、これら電池を1.8Aで1時間充電し、1.2A放電するサイクル条件で電池のサイクル特性を測定した。この結果を用いた水酸化ニッケル電極(A)及至(C)に符号を対応させて第5図に示す。本発明による水酸化ニッケル電極(A)は、オキシ水酸化コバルト層により活物質充填操作時に於ける腐食性の大きい含浸液中でのニッケル焼結基板の溶解が防止でき、電極強度が非常に優れていることから充放電による活物質の脱落等が抑えられ、更に基板表面に多量の酸化

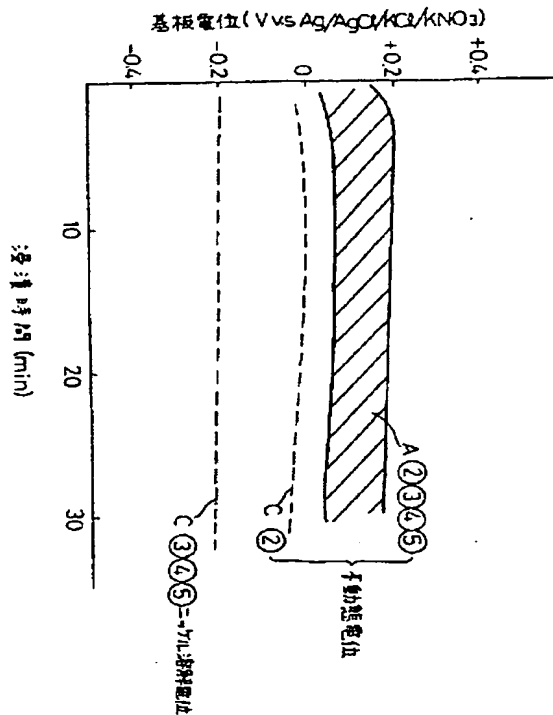
ニッケルを生成したときのように抵抗が増すこともないため、第5図に示すように良好なサイクル特性を示す。

(ト) 発明の効果

本発明のアルカリ蓄電池用水酸化ニッケル電極の製造方法は、多孔性ニッケル焼結基板の表面に水酸化コバルトを生成させ、次いでアルカリと酸素の存在下で加熱することによって前記水酸化コバルトをオキシ水酸化コバルトもしくは四三酸化コバルトに変化させてニッケル焼結基板の表面を被覆せしめた後、この基板に酸性ニッケル塩の含浸を伴う活物質充填操作を行なうものであり、前記オキシ水酸化コバルトと四三酸化コバルトが酸性ニッケル塩中で不動態膜として作用するので基板の腐食による脆弱化が防止でき、また多量の酸化ニッケルを基板表面に生成させたときのように活物質と基板との間の導電性低下がないため、特性の優れたアルカリ蓄電池用水酸化ニッケル電極を得ることができ、その工業的価値はきわめて大きい。



第4図



手続補正書 (自発)

昭和 62 年 7 月 6 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和 62 年 特許願第 48248 号

2. 発明の名称

アルカリ蓄電池用水酸化ニッケル電極の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (188) 三洋電機株式会社

4. 代理人

住所 守口市京阪本通 2 丁目 18 番地

三洋電機株式会社内

氏名 (8886) 弁理士 西野 卓 嗣

(外 1 名)

連絡先: 電話 (東京) 835-1111 特許センター駐在 中川

5. 補正の対象

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

6. 補正の内容

(1) 明細書第 3 頁第 14 行目に「酸性含浸中」とあるのを、「酸性含浸液中」と補正する。

(2) 明細書第 4 頁第 1 行目に「水酸化ニッケル」とあるのを、「水酸化コバルト」と補正する。

(3) 明細書第 4 頁第 4 行目に「要旨」とあるのを、「特徴」と補正する。

(4) 明細書第 9 頁第 12 行目に「1.2 A 放電するサイクル条件」とあるのを、「1.2 A にて放電するというサイクル条件」と補正する。

(5) 明細書第 9 頁第 13 行目に「この結果を用いた」とあるのを、「この結果を、電池に用いた」と補正する。